



09/890321



PCT/JP00/08482

JP00/8482

30.11.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 29 JAN 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてCT  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

EKU

出願年月日

Date of Application:

1999年11月30日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第341332号

出願人

Applicant (s):

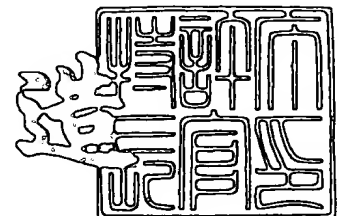
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OF THE

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2000-3110820

【書類名】 特許願

【整理番号】 994081

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/08

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6 - 8 - 2

【氏名】 岡崎 明

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

---

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

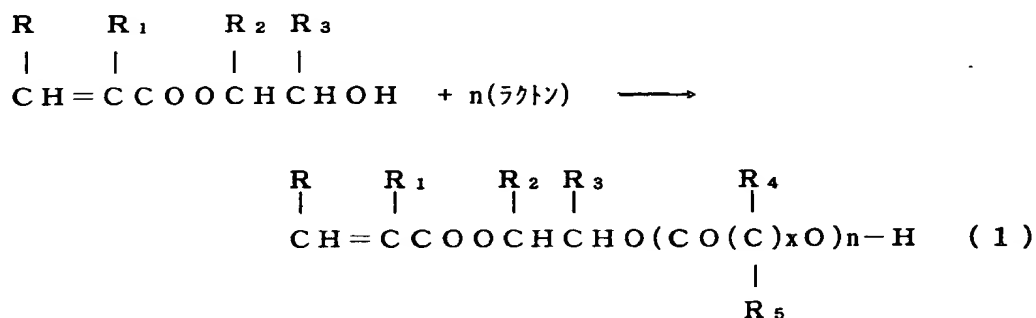
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ラクトン連鎖を低減したラクトン変性反応性単量体組成物およびこれを用いたアクリル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式（１）で表される反応によりヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させて得られる、ラクトン 2 連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が 50%未満のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【化 1】



（式中、 $\text{R}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は独立的に水素又はメチル基であり、 $x$   $n$  個の  $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は独立的に水素であるか、又は炭素原子 1 ～ 12 のアルキル基であり、 $x$  は 4 ～ 7 であり、そして  $n$  及び組成物中の  $n$  は 0 又は 1 以上の整数であり、組成物中の  $n$  の平均値は 0.35 から 1 未満である。）

【請求項 2】 ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか、又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 3】 ラクトンモノマーが、5, 6, 7, 8 員環のラクトンである請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 4】 ラクトンモノマーが、 $\epsilon$ -カプロラクトン及び／又はバレロラクトンである請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 5】 ラクトン 2 連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単量体の割合が 40% 未満であることを特徴とする請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 6】 残留ラクトンの含有量が 0~10 重量%である請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 7】 残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が 20 重量%よりも多く、50 重量%までである請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 8】 ジ(メタ)アクリレート副生物の含有量が 2 重量%又はそれ以下である請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 9】 ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が 10 重量%以下である請求項 1 記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 10】 開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し 1000 ppm (重量) よりも少ない請求項 1~9 いずれかに記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 11】 開環重合に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤が仕込み総量に対し 1 重量%以下である請求項 1~9 いずれかに記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項 12】 ラクトン 2 連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単量体の割合が 50% 未満であり、残留ラクトンの含有量が 0~10 重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が 20 重量%より

も多く、50重量%までであり、ジ(メタ)アクリレート副生物が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、開環重合に使用された触媒を1000ppmよりも少なく包含し、開環重合時に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤を1%以下包含する請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物。

【請求項13】 請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を用いたアクリル樹脂。

【請求項14】 請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を用いることを特徴とするアクリル樹脂の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物、該組成物を用いたアクリル樹脂、及び該アクリル樹脂の製造方法に関する。

これらの組成物は他のエチレン性不飽和単量体と反応させて、種々の慣用の橋かけ剤及びその他の通常用いられる成分の配合により、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る硬化性オリゴマー及び重合体を製造することができる。

##### 【0002】

##### 【従来技術】

近年、コーティング分野におけるアクリル系塗料の重要性が高まっている。その理由は他のアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較し耐候性、耐化学薬品性、耐汚染性等において優れた特徴を持つからである。そのため自動車、家庭電器、金属、建材等あらゆる分野にアクリル系コーティングが使用

されるに至っている。

【0003】

アクリル樹脂の中でも水酸基を有するモノマーを共重合させたアクリルポリオールは水酸基と反応し得る架橋剤、例えばポリイソシアネートやメラミン樹脂等を配合した常温硬化あるいは焼付硬化塗料に応用されている。塗膜への密着性、耐ガソリン性を付与する上にも、これら水酸基を有するアクリルモノマーは不可欠である。

このような水酸基を有するモノマーとしてはアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等が従来から用いられている。

しかしながら、これらのモノマーを共重合したアクリルポリオールの水酸基は剛直なアクリル樹脂骨格の主鎖に極めて近い位置に存在するため架橋剤との反応性が充分ではない。

【0004】

これらの改善目的のために、4-ヒドロキシブチルアクリレートが提案されているが、まだ反応性も充分とはいえない。

これらの問題を解決する為に、 $\epsilon$ -カプロラク톤を付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを用い、そのモノマーと共重合させることによってラクトン変性アクリルポリオールを合成する手段がとられている。

【0005】

これにより、架橋剤との反応性及び柔軟性に関しては解決するが、従来のラクトン変性（メタ）アクリレートにおいてはラク톤の連鎖分布が広く、かつラクトン連鎖数（ $n$ ）が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善する反面、硬度や耐酸性等が低下したりする問題が生じることがある。

例えば、上記ラクトン連鎖が多い $\epsilon$ -カプロラク톤を付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを自動車用トップコート塗料原料として用いる場合、製品の単位重量当たりの水酸基価が低くなる為、水酸基価の調整の為には多量に使用することが必要

となり、これにより耐擦傷性以外の光沢や耐酸性等他の要求項目を損なうことがある。

#### 【0006】

又、ラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを多量に仕込むこと無しに、水酸基価を調整する為に、ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルやヒドロキシエチルアクリル酸エステルで調整することがあるが、この場合は可撓性と硬度のバランスの良い  $n = 1$  のラクトン単一連鎖ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルエステルの割合が少なくなる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、例えば他の単量体との重合反応において共単量体として使用することにより、種々の塗膜物性のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤（塗料）となる、ラクトン連鎖を低減して得られたラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル組成物、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル組成物、該組成物を用いたアクリル樹脂及び該組成物を用いるアクリル樹脂の製造方法を提供することである。

#### 【0008】

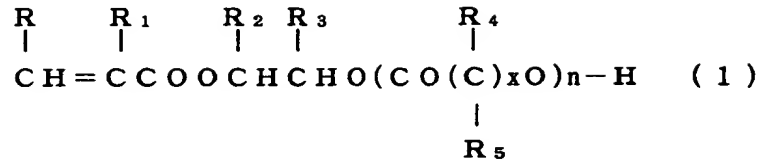
##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率（前者モル数／後者モル数）を大きくして反応させることにより得られるラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合を低減したヒドロキシアルキルアクリル酸エステル組成物、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル組成物が前記要求を満たすものであることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の第1は、一般式（1）で表される反応によりヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させて得られる、ラクトン2連鎖以上（ $n \geq 2$ ）の単量体の割合が50%未満のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

【0009】

【化2】



(式中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は独立的に水素又はメチル基であり、x n 個のR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数であり、組成物中のnの平均値は0.35から1未満である。)

【0010】

また、本発明の第2は、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか、又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第3は、ラクトンモノマーが、5、6、7、8員環のラクトンである本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第4は、ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第5は、ラクトン2連鎖以上(n ≥ 2)のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単量体の割合が40%未満であることを特徴とする本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第6は、残留ラクトンの含有量が0～10重量%である本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル



ル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 7 は、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が 2 0 重量%よりも多く、5 0 重量%までである本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 8 は、ジ（メタ）アクリレート副生物の含有量が 2 重量%又はそれ以下である本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 9 は、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が 1 0 重量%以下である本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 1 0 は、開環重合に使用される触媒が仕込み総量に対し 1 0 0 0 ppm（重量）よりも少ない本発明の第 1 ～ 9 いずれかのポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 1 1 は、開環重合に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤が仕込み総量に対し 1 重量%以下である本発明の第 1 ～ 9 いずれかのポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 1 2 は、ラクトン 2 連鎖以上（ $n \geq 2$ ）のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単量体の割合が 0 %未満であり、残留ラクトンの含有量が 0 ～ 1 0 重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が 2 0 重量%よりも多く、5 0 重量%までであり、ジ（メタ）アクリレート副生物が 2 重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が 1 0 重量%以下であり、開環重合に使用される触媒を 1 0 0 0 ppmよりも少なく包含し、開環重合時に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤を 1

%以下包含する本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を提供する。

また、本発明の第 1 3 は、本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を用いたアクリル樹脂を提供する。

更にまた、本発明の第 1 4 は、本発明の第 1 のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物を用いることを特徴とするアクリル樹脂の製造方法を提供する。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【発明の実施の態様】

本発明は、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を 1 より大きくして反応させて得られる組成物より成る。さらに詳しくは、酸素を含む雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとを、1 0 0 0 ppm よりも少ない触媒及びヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合を防ぐための 1 0 0 0 ppm よりも少ない抑制剤の存在下に、約 8 0 ～ 約 1 4 0 ℃ の温度で反応させて得られる組成物より成る。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の組成物を得るにあたって、ラクトン連鎖を低減させる為に、ヒドロキシエチルアクリル酸エステル（HEA）やヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（HEMA）等に対するラクトン仕込モル比を 1 未満にして反応を行う。本発明で用い得る触媒は、種々の有機及び無機の金属化合物であるが、好ましい触媒は、塩化第一スズ、モノブチルスズトリスー 2 - エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレートのようなスズ系化合物等である。これによりラクトン変性アクリルポリオール合成に有用なラクトン連鎖を低減させたポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル

酸エステルを製造し得ることになる。ラクトン連鎖を低減の一方、未反応の H E A や H E M A が残存することになるが、H E A 及び H E M A を単独で用いることも多く、5 0 wt % 以下であれば混合モノマーであっても許容可能となることが多い。

## 【0 0 1 3】

従来、水酸基を有する物質に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合させるには、1 3 0 ~ 2 3 0 °C でテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のようなチタン系の触媒を添加することによつて開環重合を行っているが、水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに 1 3 0 °C 以上の温度条件で  $\epsilon$ -カプロラク톤を付加しようとしても、アクリル酸エステル自体が熱重合を起し、目的物を得ることは困難である。1 3 0 °C よりも低い温度ではアクリル酸エステル自体の重合は防止できても  $\epsilon$ -カプロラク톤の開環反応速度が非常に遅い。

## 【0 0 1 4】

チタン系の触媒は比較的活性が強く目的物を得ることが可能であるが、この触媒は、同時にエステル交換触媒として極めて活性が強い為、反応中にエステル交換反応が進行し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル 2 モルから、多価アルコールがはずれヒドロキシアルキルジアクリレート又はヒドロキシアルキルジメタクリレートを副生する。

このようなジアクリレート又はジメタクリレートは沸点が高いため、目的物との分離が困難である。かつこれらの副生物を含んだ目的物を他のアクリル酸エステルと溶媒中でラジカル共重合させると、樹脂は三次元架橋が生じ粘度が著るしく増大するか、さらにはゲル化に到つてしまう。この為に触媒活性が強く、8 0 ~ 1 3 0 °C の低い温度、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、しかも、エステル交換反応によるジアクリレートやジメタクリレートの副生量が少ない触媒を使用することが望ましい。このような観点からハロゲン化第 1 スズ、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等の触媒を使用する。

## 【0 0 1 5】

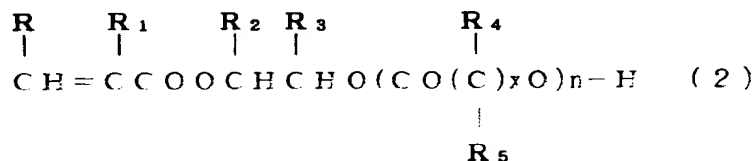
本発明に用い得るヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノメタクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノアクリル酸エステル等が挙げられる。

【0016】

ラク톤はヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対し0.35～1未満モル、好ましくは0.5～0.75モル反応させる。ラク톤の反応量が多いと、ラク톤連鎖が多くなり、例えば塗料原料として用いると硬化反応性や柔軟性は良くなる反面、硬化物の硬度や耐酸性が低下する。又、0.35より小さいと耐擦傷性が悪くなる。しかしながら、実際には、ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対し、ラク톤を1モル反応させた場合、ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルの水酸基へのラク톤の開環反応速度と生成物のカプロラク톤末端の水酸基へのラク톤の開環反応速度がほとんど変わらないため反応物は、次式(2)で表される化合物である。

【0017】

【化3】



(式中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は独立的に水素又はメチル基であり、x n個のR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数である。)

【0018】

反応組成物には、n=0の未反応物から、n=1、2、3、4、5…のポリカ

プロラクトンに到るまで統計的に分布する。ここで  $n$  は 2 以下であることが好ましく、組成物中の  $n$  の平均値は 0.35 から 1 未満であることが好ましい。

しかしながら、これらを分離精製することは工業的に難しい為、2 連鎖以上のものの生成量を少なくする為に、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル 1 モルに対し  $\epsilon$ -カプロラクトンの仕込反応量を 1 未満に低減する。又、 $\epsilon$ -カプロラクトン以外にもトリメチルカプロラクトンやバレロラクトンのような他の環状ラクトンの一部併用することもできる。

#### 【0019】

本発明に用いられる触媒としてハロゲン化第 1 スズやモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等が使用可能である。これらの中でも、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネートを用いることが着色がより低減でき、又エステル交換反応がより少なくなることで、触媒濃度を増やすことが出来、反応時間短縮の点でも非常に優れていてより好ましい。

この触媒を用いる場合の添加量としては、1~1000 ppm 好ましくは 10~500 ppm である。

#### 【0020】

反応温度は 80~150℃、好ましくは 100~140℃である。

80℃より低いと反応が遅く、150℃より高いと反応中にアクリルの熱重合が起こり、ゲル化する危険性がある。反応系には重合抑制剤を添加することが好ましい。重合抑制剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フエノチアジン等を 0.01~1%、好ましくは 0.03~0.5% の範囲で用いる。

反応系には窒素のような不活性ガスを通じるとラジカル重合が起りやすくなるため、全くガスを通さないか、あるいは、空気等を通じることが反応物の熱重合を防止するのに役立つ。

#### 【0021】

本発明の上記した製造法により製造されるポリラクトン変性ヒドロキシアルキ

ルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物は、残留ラク톤の含有量が0～10重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が20重量%以上50重量%までであり、ジ（メタ）アクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、触媒の含有量が1000ppmよりも少なく、重合抑制剤の含有量が1%以下である。

#### 【0022】

本発明のラク톤で変性された水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルは、他のラジカル重合性モノマーと共重合させることにより、架橋剤との反応性がすぐれ、かつ、可撓性に富んだアクリルポリオール樹脂を提供することができる。また、ポリイソシアネート類と反応させてウレタン結合を含む、可撓性多官能（メタ）アクリレートの合成に有用である。本発明によつて製造した生成物は上記のように塗料の他に、光硬化性樹脂、光硬化性樹脂の反応性希釈剤、AS・ABS樹脂の可撓性付与剤、アクリル樹脂、粘着剤、接着剤、可撓性のあるメガネレンズ、アクリルエマルジョン（特に反応タイプ）、不飽和ポリエステル樹脂のスチレンに代る可撓性のある反応性希釈剤、重合性ポリウレタンエラストマー、等の材料としても応用できる。

#### 【0023】

本発明のラク톤で変性された水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと共重合させる他のラジカル重合性モノマーとしては、イソシアネート基含有不飽和モノマー、活性水素含有重合性モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーが挙げられる。

#### 【0024】

その他の重合性不飽和モノマーとしては、次のものが例示される。

（メタ）アクリル酸エステルとして、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アク

リル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数1～20のアルキル又は環状アルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数2～8のアルコキシアルキルエステルが挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステル以外のものとして、例えばグリシジル(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクロレイン、ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

#### 【0025】

活性水素含有重合性モノマーとしては、下記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステル、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリル酸エステルなどの(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステル；(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

#### 【0026】

イソシアネート基含有モノマーとしては、例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリル酸エステル、イソシアネートプロピル(メタ)アクリル酸エステル、イソシアネートブチル(メタ)アクリル酸エステル、イソシアネートヘキシル(メタ)アクリル酸エステル、*m*-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート、*m*-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル等の前記活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシ

アネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられ、これらは混合して使用することができる。

上記のラジカル重合性モノマーは、混合して使用することも可能であり、所望の物性に応じて選択して使用される。

#### 【0027】

本発明のアクリル樹脂は、本発明のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物及び上記のラジカル重合性モノマーを公知の溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって製造される。

上記ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クミルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤が使用できる。

溶液重合に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン；酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、セロソルブアセテート等のエステル系；ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系などの溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

#### 【0028】

上記重合に使用する反応器としては、攪拌機、乾燥管付き還流冷却器を備えた反応器や、二軸押出機が好ましく使用される。

重合温度、重合時間は、本発明のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物及び上記のラジカル重合性モノマーのそれぞれの種類、仕込み比率、触媒の種類と量、さらには反応装置により異なり、特に制限されるものではなく、目的とするアクリル樹脂の用途、例えば塗料なら要求される塗膜物性等により適宜決められる。

#### 【0029】

#### 【実施例】



以下、例を挙げて本発明を説明するが、これら実施例によつて本発明は限定されるものではない。例中、「部」は「重量部」を意味する。

#### 実施例 1

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 4 つロフラスコに 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (2-HEMA) 2446 部、 $\epsilon$ -カプロラクトン ( $\epsilon$ -CL) 1610 部、重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル (HQME) 1.99 部、反応触媒として塩化第 1 スズ ( $\text{SnCl}_2$ ) 0.199 部を入れ、空気を通じながら 100℃ で 23 時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.4%、反応物の色相は 20 (APHA) であった。得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (実施例 5 参照)。

【0030】

#### 実施例 2

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 4 つロフラスコに 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (2-HEMA) 2446 部、 $\epsilon$ -カプロラクトン ( $\epsilon$ -CL) 1610 部、重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル (HQME) 1.99 部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 0.795 部を入れ、空気を通じながら 100℃ で 6.5 時間反応させた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの反応率は 99.4%、反応物の色相は 20 (APHA) であった。得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0031】

#### 実施例 3

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 4 つロフラスコに 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (2-HEMA) 2446 部、 $\epsilon$ -カプロラクトン ( $\epsilon$ -CL) 1073 部、重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル (HQME) 1.72 部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチ

ルヘキサネート 0. 6 9 0 部を入れ、空気を通じながら 1 0 0 °C で 7 時間反応させた。ε-カプロラク톤の反応率は 9 9. 6 %、反応物の色相は 3 0 (A P H A) であつた。得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (実施例 6 参照)。

## 【 0 0 3 2 】

## 実施例 4

実施例 1 と同様の装置に 2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル (2-HEMA) 5 0 4 部、ε-カプロラク톤 2 4 8 部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0. 3 6 8 部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 0. 1 4 8 部を仕込み、空気を通じながら 1 0 0 °C、7 時間反応させたところ ε-カプロラク톤の反応率は 9 9. 3 %、反応物の色相は 2 5 (A P H A) であつた。得られた組成物を応用例 1 と同じように共重合させたところ、良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

## 【 0 0 3 3 】

## 比較例 1

実施例 1 と同様な装置に 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 2 4 4 6 部、ε-カプロラク톤 2 1 4 6 部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 2. 2 5 部、触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート 0. 9 0 0 部を入れ、空気を通じながら 1 0 0 °C で 8 時間反応させた。ε-カプロラク톤の反応率は 9 9. 0 %、反応物の色相は 2 5 (A P H A) であつた。得られたラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂を得た (比較例 7 参照)。

## 【 0 0 3 4 】

## 比較例 2

実施例 1 と同様な装置に 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 7 9 9 部、ε-カプロラク톤 7 0 1 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0. 7 3 5 部、テトラブチルチタネート (T B T) 0. 1 4 7 部を入れ、空気を通じながら

100℃、64時間反応させたところε-カプロラク톤の反応率は99.6%、反応物の色相は50 (APHA)であつた。得られた組成物を応用例1と同じように共重合させたところ反応中に増粘し、遂にはゲル化し、アクリルポリオール樹脂を得ることはできなかった。

## 【0035】

## 比較例3

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、ε-カプロラク톤3184部、ハイドロキノンモノメチルエーテル2.50部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.00部を入れ、空気を通じながら100℃で8.5時間反応させたところ、ε-カプロラク톤の反応率は99.2%、反応物の色相は25 (APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (比較例9、10参照)。

## 【0036】

## 比較例4

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、ε-カプロラク톤4776部、ハイドロキノンモノメチルエーテル3.30部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.32部を入れ、空気を通じながら100℃で8時間反応させたところ、ε-カプロラク톤の反応率は99.2%、反応物の色相は25 (APHA)であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た (比較例11参照)。

## 【0037】

## 比較例5

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル1816部、ε-カプロラク톤6364部、ハイドロキノンモノメチルエーテル4.10部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.64部を入れ、空気を通じながら100℃で8.5時間反応させたところ、ε-カプロラク톤の反応率は99.2%、反応物の色相は30 (APHA)であつた。得られたラクトン

変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0038】

尚、上記実施例及び比較例における  $\epsilon$ -カプロラク톤の理論上の付加モル数は次の通りである。

実施例 1 :  $n = 0.75$ 、実施例 2 :  $n = 0.75$ 、実施例 3 :  $n = 0.50$ 、  
実施例 4 :  $n = 0.50$ 、比較例 1 :  $n = 1$ 、比較例 2 :  $n = 1$ 、比較例 3 :  
 $n = 2$ 、比較例 4 :  $n = 3$ 、比較例 5 :  $n = 4$

【0039】

実際の GCP からの  $\epsilon$ -カプロラク톤の連鎖分布を表 1 及び図 1 に示す。

【0040】

【表 1】

表 1

CLM 数	0 (HEMA)	1	2	3	$\geq 4$ *	$> 5$	0 ~ $\geq 4$	$M_w / M_n$	$\geq 2$ (%)	$\geq 3$ (%)
実施例 1	27.0	36.7	24.3	9.5	2.5		100.0	1.27	36.3	12.0
実施例 2	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3		100.0	1.24	37.4	12.9
実施例 3	38.2	38.3	17.7	4.8	1.0		100.0	1.21	23.5	5.8
実施例 4	35.1	39.5	19.0	5.2	1.1		100.0	1.22	25.4	6.4
比較例 1	19.9	28.3	26.9	15.4	9.5		100.0	1.30	51.8	24.9
比較例 3	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	87.7	1.28	77.1	51.2
比較例 4	3.1	8.1	17.0	21.9	20.7	29.3	70.7	1.28	88.8	71.8
比較例 5	1.4	3.9	9.9	16.4	19.6	48.9	51.1	1.26	94.8	84.9

\* CLM 付加数が 5 以上のピークが小さく第 4 ピークとの分離が出来ない場合、 $\geq 4$  \*  
で表示。

比較例 2 は、ゲル化が起った為、測定できず。

【0041】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 の反応組成、反応条件及び反応物の性状をまとめて表 2 及び表 3 に示す。

【0042】

【表 2】

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
反応組成	2-HEMA (モル)	1	1	1	—
	2-HEA	—	—	—	1
	$\epsilon$ -CL	0.75	0.75	0.5	0.5
	HQME (ppm)	500	500	500	500
	SnCl <sub>2</sub> (ppm)	50	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	—	200	200	200
	TBT (ppm)	—	—	—	—
反応条件	反応温度 (°C)	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	23	6.5	7.0	7.0
反応物の 性状	$\epsilon$ -CL 反応率 (%)	99.4	99.3	99.6	99.3
	水酸基価 (KOH/g)	260	262	296	300
	酸価 (KOH/g)	3.6	3.5	4.0	3.7
	色相 (APHA)	20	20	30	25
	エチレン*リコー*ジ*マタクリレート 又はエチレン*リコー*ジ*ア クリレート (%)	0.65	0.70	0.85	1.10

【\* MBTTH : モノブチルスズトリス—2—エチルヘキサネート】

【 0 0 4 3 】

【表 3】

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
反応組成	2-HEMA (モル)	1	1	1	1	1
	2-HEA	—	—	—	—	—
	$\epsilon$ -CL	1.0	1.0	2.0	3.0	4.0
	HQME (ppm)	500	500	500	500	500
	SnC12 (ppm)	—	—	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	200	—	200	200	200
	TBT (ppm)	—	100	—	—	—
反応条件	反応温度 (°C)	100	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	8.0	64	8.5	8.0	8.5
反応物の 性状	$\epsilon$ -CL 反応率 (%)	99.0	99.6	99.2	99.2	99.2
	水酸基価 (KOH/g)	223	225	153	116	94
	酸価 (KOH/g)	3.7	3.7	2.7	2.0	1.7
	色相 (APHA)	25	50	25	25	30
	エチレン・リコール・メタクリレート又はエチレン・リコール・アクリレート (%)	0.35	3.96	0.28	0.20	0.15

【0044】

## 実施例 5

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた 4 つロフラスコに酢酸ブチル 50 部、トルエン 50 部、ジターシヤリブチルパーオキシド (DTBPO) 1.0 部を仕込み、115℃まで昇温し、115℃に達したところでスチレン 17.3 部、ブチルメタクリル酸エステル 17.3 部、ブチルアクリル酸エステル 17.3 部、メタクリル酸 2.0 部、実施例 1 で合成した  $\epsilon$ -カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 46 部、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル 0 部、アソビスイソブチロニトリル 1.0 部を 3 時間で滴下し更に 4 時間反応を継続し、良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得た。原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表 4 及び表 5 に、 $\epsilon$ -カプロラクトン/HEMA 仕込比率と  $\epsilon$ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表 6 及び図 2 に示す。

【0045】

実施例 6 及び比較例 6 ~ 11

実施例 3、比較例 1～4 で得た  $\epsilon$ -カプロラクトン変性アクリルモノマー及び HEMA を実施例 5 と同様の装置、配合条件で重合させたところ、実施例 3 及び比較例 3、4 で得られたモノマーからは良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得ることができたが、比較例 2 で得たモノマーの場合は重合途中において反応液が増粘ゲル化に到り、樹脂溶液を得ることができなかつた。各実施例及び比較例の原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表 4 及び表 5 に、 $\epsilon$ -カプロラクトン／HEMA 仕込比率と  $\epsilon$ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表 6 及び図 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

表 4

		実施例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1
仕 込 原 料	酢酸ブチル	50	50	50	50	50	50	50	50
	トルエン	50	50	50	50	50	50	50	50
	DTBPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	スチレン	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	メチルメタクリレート	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	ブチルメタクリレート	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	マタクリル酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	$\epsilon$ -カプロラクトン 変性アクリルモノマー	実施例 1 46	実施例 3 41	HEMA 使用 0	比較例 2 53.3	比較例 2 53.3	比較例 3 77	比較例 3 35.6	比較例 4 29.2
	HEMA	0	0	28	0	0	0	15	20
	AIBN	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

【 0 0 4 7 】

【表 5】

表 5

		実施例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1
アクリル樹脂溶液の性状	固 形 分 (%)	50.1	51.1	50.0	50.0	50.6	50.5	50.3	51.1
	粘 度 (cp/25℃)	650	1210	550	560	800	750	680	1120
	色 相 (APHA)	35	35	30	30	30	30	35	35
( Solid 換算で)	酸価 (KOH/g)	15.8	16.5	16.2	16.3	16.2	16.2	15.8	16.5
( Solid 換算で)	水酸基価	120	123	120	118	118	121	120	120
	T <sub>g</sub> (℃)	6	10	22	0	5	-19	1	2

【 0 0 4 8 】

【表 6】

表 6

			ε-カプロラク톤連鎖分布比率 (%)						比率 (%)
連鎖数→			0	1	2	3	4	≥5	≥2
実施例	5	FM0.75	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3	0.0	37.4
	6	FM0.5	38.3	38.3	17.7	4.8	1.0	0.0	23.5
比較例	6	HEMA	100.0						
	7	FM1	19.9	28.3	26.8	15.4	9.5	0.0	51.8
	8	FM1+HEMA	31.6	24.2	22.9	13.2	8.1	0.0	44.2
	9	FM2	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	77.1
	10	FM2+HEMA	34.0	11.8	18.2	16.3	11.0	8.7	54.2
	11	FM3+HEMA	42.5	4.8	10.1	13.0	12.3	17.4	52.7

※上記 FM-Number は ε-カプロラク톤 / HEMA 仕込比率を示す。

HEMA を ε-カプロラク톤連鎖数 0 としてカウントした。

【 0 0 4 9 】

アクリル樹脂の重合において、得られる OHV を 120 に、又 T<sub>g</sub> を 0 ~ 10℃ に設定した上記実施例の 5、6、比較例の 7、8、10、11 において、実施例の 5 及び 6 が ε-カプロラク톤の単一付加物 (n=1) の割合が高く、かつアクリル樹脂のメラミン硬化物の硬度が下がる ε-カプロラク톤の二連鎖以上の付加物の割合が低くなることが分かる。



これらの二連鎖以上の  $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来る。

【0 0 5 0】

【発明の効果】

これらの組成物は他のエチレン性不飽和単量体と反応させて、種々の慣用の橋かけ剤及びその他の通常用いられる成分の配合により、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る硬化性オリゴマー及び重合体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

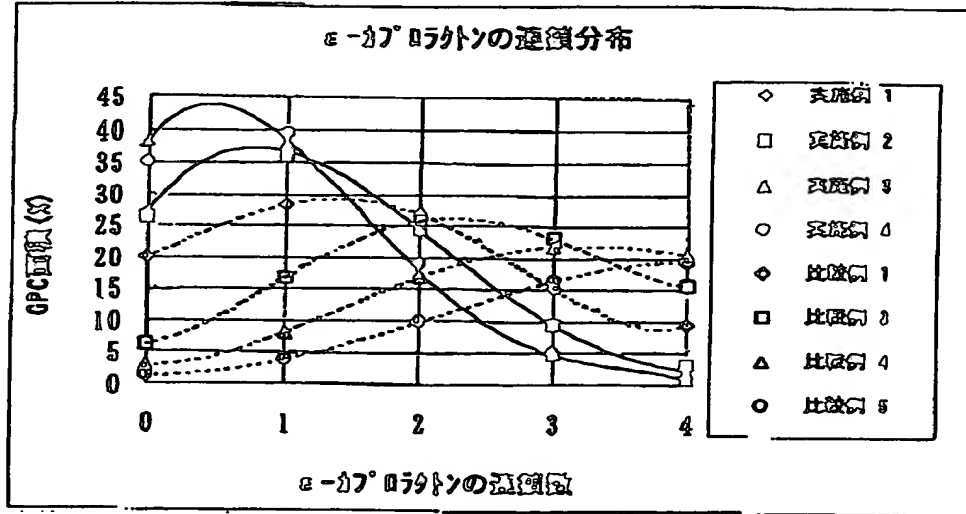
実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 5 における  $\epsilon$ -カプロラクトンの連鎖分布を示す。

【図 2】

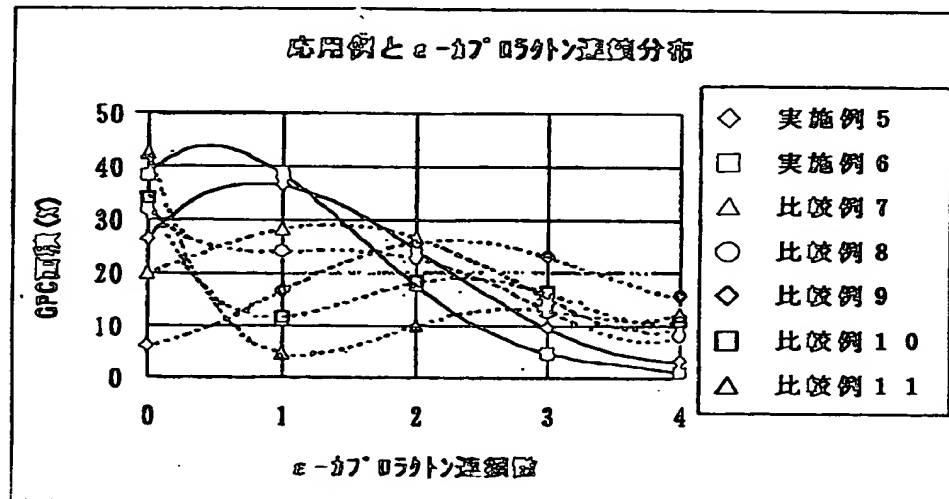
実施例 5 ～ 6、比較例 7 ～ 11 における  $\epsilon$ -カプロラクトン／HEMA 仕込比率と  $\epsilon$ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



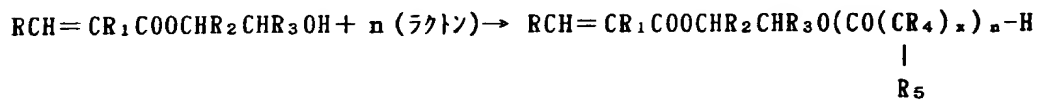
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 他のイオン性不飽和単量体と反応させて、慣用の橋かけ剤及び他の常用成分配合で、種々バランスの取れた高品質の工業用仕上剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る組成物、それを用いたアクリル樹脂及びその製造法を提供する。

【解決手段】 下式でヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルにラク톤を開環重合して得られる、ラク톤2連鎖以上 ( $n \geq 2$ ) の単量体の割合が50%未満のポリラク톤変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸組成物、それを用いるアクリル樹脂及びその製造法。

【化1】



(式中、R、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は独立的にH又は $CH_3$ 、 $x$ 個の $R_4$ 、 $R_5$ は独立的にH又は $C1 \sim 12$ アルキル、 $x$ は4～7であり、そして $n$ 及び組成物中の $n$ は0又は1以上の整数であり、組成物中の $n$ の平均値は0.35から1未満である。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地  
氏 名 ダイセル化学工業株式会社